第30卷 第1期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 1
2016年1月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH January 2016

Cu_2Se、In_2Se_3、Ga_2Se_3混合球磨过程中的 Cu(In, Ga)Se_2形成机制研究

李晓龙 赵 明 庄大明 巩前明 曹明杰 欧阳良琦
郭 力 孙汝军 高泽栋

(清华大学材料学院 北京 100084)

摘 要 对球磨时间不同的Cu_2Se、In_2Se_3和Ga_2Se_3混合粉末进行热压烧结制备CIGS靶材, 发现在球磨时间较短时靶材出现分层, 随着球磨时间延长分层缺陷消失。由此考察了粉末在球磨过程中发生的物理化学变化及其对分层的影响。结果表明: Cu_2Se、In_2Se_3和Ga_2Se_3三种硒化物粉末在球磨过程中发生机械合金化反应形成黄铜矿相Cu(In, Ga)Se_2 (CIGS)。随着球磨时间的延长, 黄铜矿相结构$CuInSe_2$ (CIS)首先在Cu-Se二元化合物表面产生, 并随着Ga原子的扩散逐步形成CIGS四元相。当球磨时间达到48 h时, 粉末由黄铜矿相CIGS和少量Ga_2Se_3组成。由于$Cu_{2-x}Se$与CIGS晶体结构相近, 因此通过外延反应的方式有效促进了CIGS的合成。球磨过程中Cu-Se二元相的消失和CIGS相的形成有助于抑制烧结过程中分层缺陷的产生。

关键词 无机非金属材料, 铜铟镓硒, 机械合金化, 热压烧结, 靶材

分类号 TM914.4 文章编号 1005-3093(2016)01-0001-05

Reaction Mechanism of Cu(In, Ga)Se_2 Formation During Milling Process of Powder Mixture of Cu_2Se, In_2Se_3 and Ga_2Se_3

LI Xiaolong ZHAO Ming ZHUANG Daming* GONG Qianming CAO Mingjie
OUYANG Liangqi GUO Li SUN Rujun GAO Zedong

(School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Manuscript received February 15, 2015; in revised form September 26, 2015.

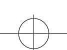
*To whom correspondence should be addressed, Tel: (010)62773925, E-mail: dmzhuang@tsinghua.edu.cn

ABSTRACT Sputtering targets of CIGS quaternary ceramic were fabricated by hot-press sintering the milled powder mixture of Cu_2Se, In_2Se_3 and Ga_2Se_3. When the milling time of the powders less than 4 h, the sintered targets delaminated, while the delamination disappeared with the prolonging milling time. Therefore the physico-chemical changes of the powder mixture during the milling process and their influence on the delamination of the targets were investigated. The results indicate that with the progress of the milling process, mechanical alloying (MA) occurred, and chalcopyrite Cu(In, Ga)Se_2 (CIGS) formed from Cu_2Se, In_2Se_3 and Ga_2Se_3; With the increasing milling time, $CuInSe_2$ (CIS) formed on the surface of binary copper selenide firstly and CIGS was subsequently generated due to the inward diffusion of Ga; Thus the original blend powders became a mixture of CIGS and residual Ga_2Se_3 after milling for 48 h. Since CIGS and $Cu_{2-x}Se$ have a similar crystallographic structure, therefore this epitaxial relation may facilitate the formation of CIGS. The disappearance of Cu-Se binary compound and the formation of CIGS restrained the delamination of the CIGS targets in the sintering process.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, CIGS, mechanical alloying, hot-pressing sintering, sputtering targets

CIGS薄膜太阳电池因具有高光电转化效率、性能稳定等优势而成为最具发展潜力的光伏电池[1, 2]。常见的CIGS薄膜制备方法有金属预制膜硒化[3]、共蒸发[4]、CIGS四元靶材溅射后退火[5]和电沉积[6]等方法。其中, 采用直接溅射CIGS陶瓷靶材后退火的方法制备得到的薄膜具有表面质量高、成分控制精确、大面积均匀性好等优势, 受到广泛关注。同时该方

2015年2月15日收到初稿; 2015年9月26日收到修改稿。
本文联系人: 庄大明, 教授
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.090



法制备得到的溅射态CIGS薄膜中已有较高的Se含量，只需适当补硒热处理便可得到成分理想且晶粒较大的吸收层[7]。溅射用靶材的质量直接决定了制备得到薄膜的质量[8]，因此高质量CIGS靶材的获得是制备得到大面积高质量CIGS电池的基础和关键。采用热压烧结工艺是获得高质量CIGS靶材的主要工艺方法，其理想的烧结用粉末应是具有单一相结构和理想成分比例的CIGS粉末，但CIGS粉末获得困难且缺少商业化产品。针对上述问题，本实验室提出一种新的烧结用粉末体系，即采用Cu_2Se、In_2Se_3和Ga_2Se_3等3种市售二元金属硒化物粉末作为原始烧结用粉末替代CIGS粉末[9]。

在本实验长期的购买、使用和研究制备CIGS靶材的过程中发现，CIGS靶材在制备和使用过程中容易出现分层缺陷，从而严重制约靶材的制备和生产，目前关于分层缺陷的机理尚鲜有人进行系统研究。我们研究发现，靶材分层缺陷的出现与烧结前粉末的状态紧密相关。表现为随着球磨时间的缩短，靶材在烧结后出现分层缺陷的趋势增大。为系统研究粉末的球磨过程对靶材烧结缺陷产生的影响机制，本文考察了球磨过程中混合粉末的粒径、成分和相组成随球磨时间的变化。重点研究在球磨过程中Cu_2Se、In_2Se_3和Ga_2Se_3混合粉末反应形成CIGS相的机理，以及粉末处理对热压烧结靶材的质量和分层缺陷产生的影响。

1 实验方法

实验室已有研究结果表明[10]，CIGS靶材的成分和其溅射得到的薄膜成分基本一致。参考高效率CIGS电池的成分[11]，将Cu_2Se、In_2Se_3和Ga_2Se_3混合粉末的成分设计为摩尔比0.92∶0.72∶0.28。采用行星球磨机对粉末进行球磨，球磨罐材料为尼龙，磨球材料为ZrO_2，使用的硒化物粉末纯度为5N，球粉质量比为4∶1，球磨介质为乙醇，球磨转速为400 r/min，球磨时间分别选定为2、4、8、12、16、20、24和48 h。对混合粉末烘干过筛后进行热压烧结制备CIGS靶材。靶材的烧结温度为900℃，烧结压力35 MPa，烧结时间120 min，靶材尺寸为ϕ30 mm×5 mm，烧结气氛为高纯氩气，烧结用模具为高强度石墨模具。

采用激光粒径分析仪(Mastersizer 2000)测定粉末的粒径，采用X射线荧光光谱分析仪(XRF, LAB CENTER XRF-1800)测定粉末成分，采用X射线衍射仪(XRD, Rigaku smartlab, CuK_α, λ=0.1518 nm，连续扫描测量，2θ=10°−90°)和拉曼光谱仪(Raman, RM2000)测定粉末的相组成，采用阿基米德排水法测定靶材密度。

2 结果和讨论

将经过不同时间球磨的混合粉末进行热压烧结制备CIGS靶材。球磨2 h和4 h的粉末烧结得到的靶材出现分层。球磨时间超过8 h的粉末烧结制备得到的靶材外形完好，最高密度为5.40 g/cm^3，达到理论密度的95.0%。

2.1 球磨时间对粉末粒径的影响

从靶材制备结果可以看出，球磨时间的长短对分层的出现有重要影响。球磨前Cu_2Se、In_2Se_3和Ga_2Se_3粉末平均粒径分别为161 μm、135 μm和254 μm。经不同时间球磨后混合粉末的粒径大小列于表1(其中D_{10}、D_{90}分别表示小于该粒径的粉末体积占粉末总体积的10%、90%)。从粒径结果可以看出，球磨2 h后粉末平均粒径已小于2 μm，远小于原始粉末的平均粒径，说明行星球磨具有很高的球磨效率，能够使粉末快速细化。随着球磨时间的进一步延长，粉末的平均粒径逐渐下降并趋于稳定。球磨4 h和球磨8 h的粉末粒径没有明显差别，但靶材烧结情况完全不同，因此粉末粒径的变化不是导致靶材分层的因素。

2.2 球磨时间对粉末成分的影响

为考察球磨前后粉末成分的变化，选取球磨时间为4 h、24 h、48 h的混合粉末进行成分测试，结果如表2所示，其中0 h表示根据配比计算得到的原始粉末的各元素比例。从结果可以发现，不同球磨时间的粉末各元素的成分比例与原始配比一致，说明在球磨过程中没有挥发性或可溶性的相产生。因此，靶材分层的出现与粉末的成分无关。

表1 不同球磨时间粉末的粒径

Table 1 Particle sizes of the powders milled for different times

Time/h	Average particle size/μm	D_{10}/μm	D_{90}/μm
2	1.999	0.835	3.356
4	1.018	0.562	1.553
8	0.843	0.419	1.352
12	0.674	0.346	1.072
16	0.622	0.316	1.013
20	0.581	0.306	0.927
24	0.560	0.300	0.822
48	0.504	0.286	0.722

2.3 球磨时间对粉末相组成的影响

为考察球磨后粉末相组成的变化, 检测了不同球磨时间粉末的XRD谱, 结果如图1所示。从图1a可以看出, 球磨4 h后粉末的XRD谱中同时存在$Cu_{2-x}Se$、Cu_3Se_2、CuSe、In_2Se_3、Ga_2Se_3等相的衍射峰, 但没有出现Cu_2Se相的衍射峰, 说明Cu_2Se转变为$Cu_{2-x}Se$、Cu_3Se_2、CuSe等Cu-Se二元化合物。这是由于室温下$Cu_{2-x}Se$、Cu_3Se_2等相比Cu_2Se具有更高的化学稳定性[12]。从图1b可以看出, 球磨12 h粉末的XRD谱同样存在$Cu_{2-x}Se$、Cu_3Se_2、CuSe、In_2Se_3、Ga_2Se_3的衍射峰, 其中$Cu_{2-x}Se$的衍射峰强度与图1a中相近, 其他相的衍射峰强度低于图1a中对应的衍射峰强度。但$Cu_{2-x}Se$和CIGS、CIS的晶格常数相近, 衍射峰难以区分。$Cu_{2-x}Se$、CIS和CIGS的晶格常数如表3所示。考虑到各相衍射峰强度的变化, 推测混合粉末中已反应生成CIGS。因此图1b中$Cu_{2-x}Se$的衍射峰实际为$Cu_{2-x}Se$和CIGS衍射峰的叠加, 造成$Cu_{2-x}Se$的衍射峰强度没有降低。其他相因参与生成CIGS的反应, 粉末数量减少, 衍射峰强度降低。图1c为球磨24 h的XRD谱, 其中In_2Se_3和Ga_2Se_3的衍射峰强度已经低于CIGS+$Cu_{2-x}Se$峰强度, Cu_3Se_2、CuSe的衍射峰强度也出现降低, 说明合成CIGS反应继续进行, 二元硒化物的含量降低。图1d中只能观察到CIGS和Ga_2Se_3的衍射峰, 说明经过48 h球磨, 合金化反应已基本完成, 产物由黄铜矿结构的CIGS和少量Ga_2Se_3组成。由于$CuInSe_2$的合成速率远远超过$CuGaSe_2$[13], 认为球磨过程中首先形成CIS, 再通过Ga元素的扩散逐步形成CIGS, 所以长时间球磨后In_2Se_3完全反应, 但Ga_2Se_3仍有部分剩余。

表2 不同球磨时间粉末的成分

Table 2 Compositions of the mixed powders milled for different times (atomic fraction)

Time /h	Cu/%	In/%	Ga/%	Se/%	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)
0	23.71	18.56	7.22	50.52	0.920	0.280
4	23.31	18.34	7.13	51.22	0.915	0.280
24	23.37	18.37	7.03	51.23	0.920	0.277
48	23.39	18.32	6.99	51.30	0.924	0.276

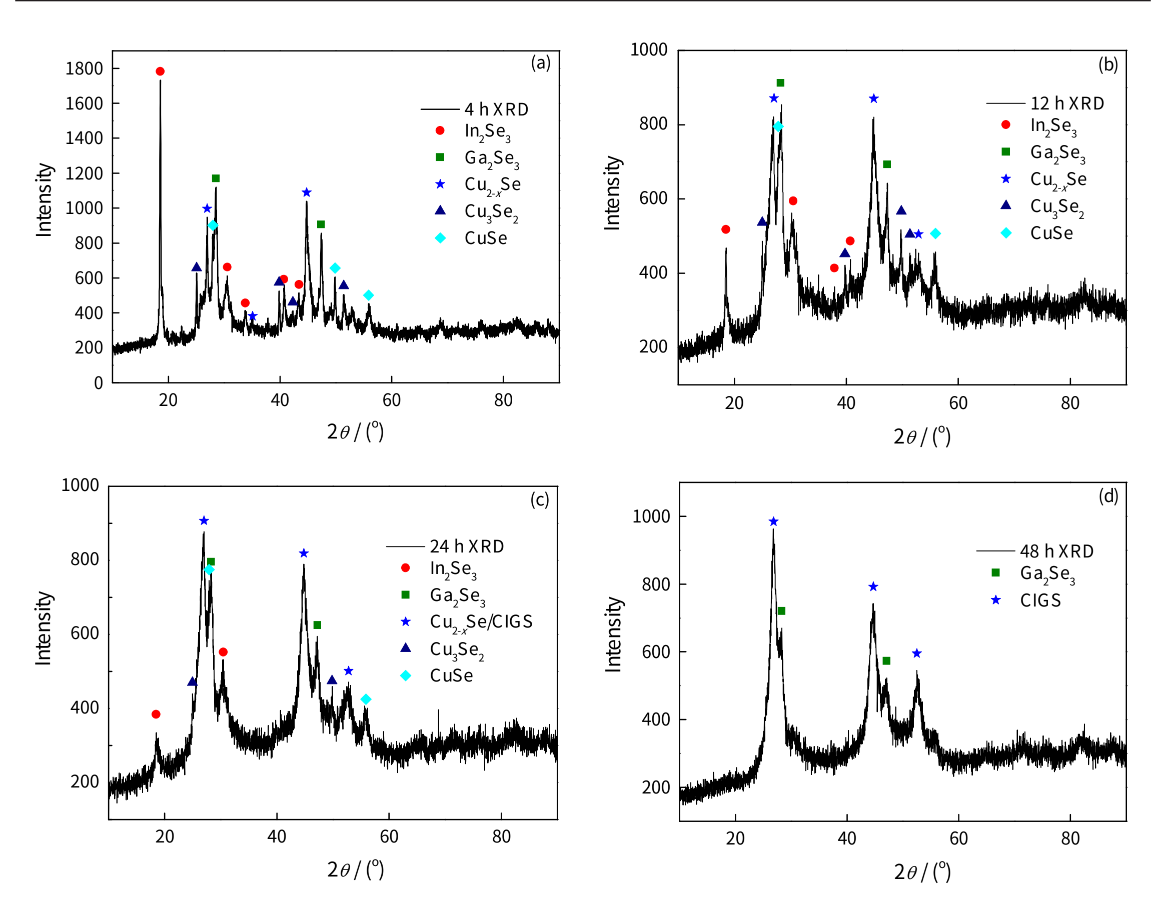


图1 不同球磨时间制备粉末的XRD谱

Fig.1 XRD spectra of powders for different milling times, (a) 4 h, (b) 12 h, (c) 24 h, (d) 48 h

为进一步分析球磨过程中的反应机制, 采用Raman光谱检测不同球磨时间粉末颗粒表面的相组成, 结果如图2所示。图中波数在130、171、176、200-230、260和273-300 cm^{-1}的峰对应相分别为Cu(In, Ga)$_3$Se$_5$(OVC)[14]、CIS[15]、CIGS[15]、In-Se化合物[16]、Cu-Se化合物[17]和Ga-Se化合物[18]。球磨4 h后(图2a), 粉末中已经出现CIS、CIGS和Cu(In, Ga)$_3$Se$_5$, 说明混合粉末在球磨4 h后已经发生合金化反应。球磨12 h后(图2b), 混合粉末表面相主要有CIGS, 同时In$_2$Se$_3$、Ga$_2$Se$_3$的特征峰也依然存在; 而Cu-Se化合物和CIS的Raman特征峰已经消失。但根据XRD结果, 在球磨12 h后粉末中依然大量存在Cu-Se化合物。由此可以推断, 黄铜矿相结构的CIS/CIGS首先在Cu-Se化合物的表面形成。

根据XRD和Raman的结果分析, 在混合球磨过程中的反应过程如下: 首先, Cu$_2$Se转变为稳定性更高的Cu$_{2-x}$Se和Cu$_3$Se$_2$等Cu-Se二元相; 之后, 由于Cu$_{2-x}$Se与CIGS具有相近的晶格常数, 为CIS/CIGS提供异质形核基底, 在Cu$_{2-x}$Se表面形成黄铜矿相CIS; 最后, CIS在Cu$_{2-x}$Se基底上生长, 并通过Ga的扩散逐渐转变为四元CIGS。

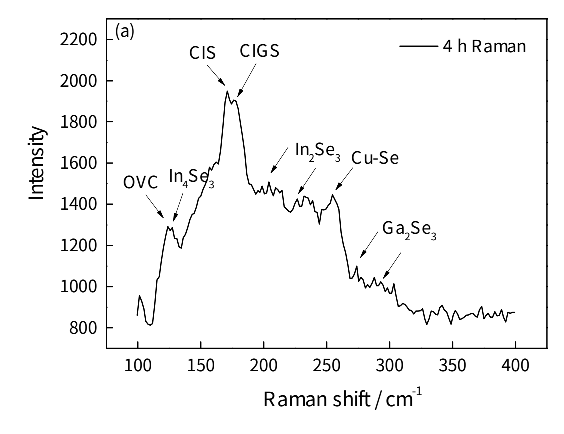
2.4 粉末相组成对靶材分层的影响

不同球磨时间制备的粉末, 在粒径、成分方面没有明显差别, 但随着球磨时间的延长, 粉末的相组成出现明显变化, 因此分层缺陷的产生与相结构的变化有直接关系。图3为Cu-Se二元相图[19], 从图中可看出, 当温度超过377℃时, Cu$_3$Se$_2$和CuSe将发生相变并产生液态Se单质。烧结过程中产生的Se单质在CIGS靶材中将引起裂纹等缺陷产生。在烧结压力的作用下产生应力集中和裂纹的扩展并最终导致分层的产生。随着球磨时间延长, 混合粉末中

表3 Cu$_{2-x}$Se、CIS、CIGS的晶格常数

Table 3 Lattice parameters of Cu$_{2-x}$Se, CIS and CIGS

	Cu$_{2-x}$Se	CIS	CIGS
Structure	Cubic	Tetragonal	Tetragonal
XRD PDF card No.	06-0680	40-1484	35-1102
a/nm	0.5739	0.5782	0.5736
b/nm	0.5739	0.5782	0.5736
c/nm	0.5739	1.1619	1.1448
α/(°)	90	90	90
β/(°)	90	90	90
γ/(°)	90	90	90



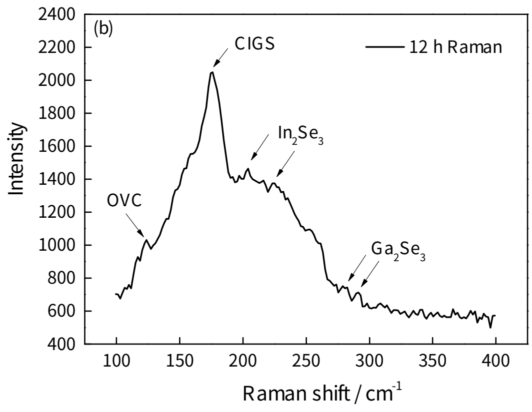


图2 不同球磨时间混合粉末Raman谱

Fig.2 Raman spectra of powders milled for 4 h (a) and 12 h (b)

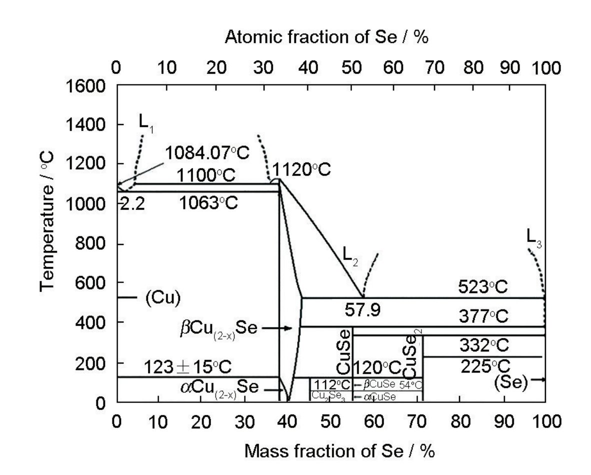


图3 Cu-Se二元相图[19]

Fig.3 Phase diagram of Cu-Se[19]

Cu$_3$Se$_2$和CuSe的量减少而化合为CIGS。因此在烧结过程中, 避免了CIGS分层缺陷的产生。

3 结　论

Cu$_2$Se、In$_2$Se$_3$和Ga$_2$Se$_3$混合粉末在球磨2 h后平均粒径达到2 μm, 随着球磨时间进一步延长, 粉末粒径逐渐减小并趋于稳定。在球磨过程中混合粉末的成分保持不变。Cu$_2$Se、In$_2$Se$_3$和Ga$_2$Se$_3$混合粉末在球磨过程中发生机械合金化反应。Cu$_2$Se首先转

变为更稳定的CuSe、$Cu_{2-x}Se$等二元硒化物, 再以外延生长的方式, 在Cu-Se化合物基体上与In_2Se_3反应生成CIS, 最后通过Ga的扩散, 形成四元CIGS。通过延长粉末的球磨时间, 可以部分完成CIGS的合成反应, 减少烧结过程中的相变反应和Se的出现, 有效避免了靶材烧结过程中分层缺陷的产生。

致谢: 本研究得到先进成形制造教育部重点实验室和新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室支持资助。

参 考 文 献

1 P. Reinhard, A. Chirila, P. Blosch, F. Pianezzi, S. Nishiwaki, S. Buechelers, A. N. Tiwari, Review of progress toward 20% efficiency flexible CIGS solar cells and manufacturing issues of solar modules, J. IEEE Photovolt., **3**(1), 572(2013)

2 P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, M. Powalla, Properties of Cu(In, Ga)S_{e2} solar cells with new record efficiencies up to 21.7%, Phys. Status. Solidi. A-Rapid Res. Lett., **9**(1), 1(2014)

3 LI Chunlei, ZHUANG Daming, ZHANG Gong, LUAN Hexin, LIU Jiang, SONG Jun, The influence of selenization temperature on the properties of $CuInGaSe_2$ Thin Films, Chin. J. Mater. Res., **24**(4), 358(2010)
(李春雷, 庄大明, 张 弓, 栾和新, 刘 江, 宋 军, 硒化温度对铜铟稼硒太阳能电池吸收层性能的影响, 材料研究学报, **24**(4), 358(2010))

4 F. F. Liu, Y. Sun, Q. He, Z. Q. Zhou, Rapid thermal annealing on CdS/Cu(In, Ga)Se_2 based solar cells, in: *2013 International Conference on Materials for Renewable Energy and Environment* (ICMREE), edited by IEEE (Chengdu, IEEE, 2013) p.143

5 J. A. Frantz, R. Y. Bekele, V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, A. Bruce, S. V. Frolov, M. Cyrus, I. D. Aggarwal, Cu(In, Ga)Se_2 thin films and devices sputtered from a single target without additional selenization, Thin Solid Films, **519**(22), 7763(2011)

6 C. P. Liu, C. L. Chuang, Fabrication of CIGS nanoparticle-ink using ball milling technology for applied in CIGS thin films solar cell, Powder Technol., **229**, 78(2012)

7 J. H. Shi, Z. Q. Li, D. W. Zhang, Q. Q. Liu, Z. Sun, S. M. Huang, Fabrication of Cu(In, Ga)Se_2 thin films by sputtering from a single quaternary chalcogenide target, Prog. in Photovolt.: Res. and Appl., **19**(2), 160(2011)

8 K. Utsumi, O. Matsunaga, T. Takahata, Low resistivity ITO film prepared using the ultra high density ITO target, Thin Solid Films, **334**(1), 30(1998)

9 N. Zhang, D. M. Zhuang, G. Zhang, An investigation on preparation of CIGS targets by sintering process, Mater. Sci. Eng. B, **166**, 34(2010)

10 J. Liu, D. M. Zhuang, H. X. Luan, M. J. Cao, M. Xie, X. L. Li, Preparation of Cu(In, Ga)Se_2 thin film by sputtering from Cu(In, Ga)Se_2 quaternary target, Prog. Nat. Sci., **23**(2), 133(2013)

11 P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, New world record efficiency for Cu (In, Ga)Se_2 thin-film solar cells beyond 20%, Prog. in Photovolt.: Res. and Appl., **19**(7), 894(2011)

12 J. Zhu, Q. Li, L. Bai, Y. Sun, M. Zhou, Y. Xie, Metastable tetragonal Cu_2Se hyperbranched structures: large-scale preparation and tunable electrical and optical response regulated by phase conversion, Chem. Eur. J., **18**(41), 13213(2012)

13 M. Marudachalam, R. W. Birkmire, H. Hichri, J. M. Schultz, A. Swartzlander, M. M. Al-Jassim, Phases, morphology, and diffusion in $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ thin films, J. Appl. Phys., **82**(6), 2896(1997)

14 C. D. Kim, M. S. Jin, W. T. Kim, Growth and characterization of ordered vacancy chalcopyrite $CuIn_3Se_5$ and $Cu(In, Ga)_3Se_5$ single crystals, J. Korean Phys. Soc., **30**(3), 750(1998)

15 W. Witte, R. Kniese, M. Powalla, Raman investigations of Cu(In, Ga)Se_2 thin films with various copper contents, Thin Solid Films, **517**(2), 867(2008)

16 J. Weszka, Ph. Daniel, A. Burian, A. M. Burian, A. T. Nguyen, Raman scattering in In_2Se_3 and $InSe_2$ amorphous films, J. Non.-Cryst. Solids., **265**, 98(2000)

17 B. Minceva-Sukarova, M. Najdoski, I. Grozdanov, C. J. Chunnilall, Raman spectra of thin solid films of some metal sulfides, J. Mol. Struct., **410**, 267(1997)

18 P. Dubček, B. Etlinger, K. Furić, M. Kranjčec, Raman spectra of $(Ga_xIn_{1-x})_2Se_3$, Phys. Status. Solidi.(a), **122**(1), K87(1990)

19 D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, The Cu-Se (copper-selenium) system, J. Phase Equilib., **2**(3), 305(1981)

